

SÉRIE A. n° 1193

N° d'ORDRE : 2060

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alexandre V. MIRONESCO

Licencié ès sciences de la Faculté de Bucarest

1^{re} THÈSE. — SUR L'ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS SUR LE FURFUROL
ET L'ÉTHÉR PYROMUCIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le

16 AVR

, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. AUGER.
M. DARMOIS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^{ie}, ÉDITEURS

15, RUE RACINE, 15

1929

SÉRIE A, n° 1193
N° D'ORDRE : 2060

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Alexandre V. MIRONESCO

Licencié ès sciences de la Faculté de Bucarest

1^{re} THÈSE. — SUR L'ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS SUR LE FURFUROL
ET L'ÉTHÉR PYROMUCIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

soutenues le

16 AVR

, devant la Commission d'examen

Président : M. BLAISE.

Examineurs : { M. AUGER.
M. DARMOIS.

PARIS

IMPRIMERIE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

JOUVE & C^e, ÉDITEURS

15 RUE RACINE 15

1929

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen Ch. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires . . . P. APPELL, M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires. {
A. JOANNIS.
H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
R. DONGIER.
E. HÉROUARD.

Professeurs ÉMILE PICARD Analyse supérieure et algèbre supérieure.
G. KOENIGS Mécanique physique et expérimentale.
E. COURSAT Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLÉRANT Minéralogie.
H. ANDOYER Astronomie.
P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.
Gabriel BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
G. URBAIN Chimie générale.
Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
L. MARCHIS Aviation.
Jean PERRIN Chimie physique.
Rémy PERRIER Zoologie (Enseignement P.C.N.).
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE Physiologie générale.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des transformations.

A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY Physique.
Charles PÉREZ Zoologie.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
E. RABAUD Biologie expérimentale.
P. PORTIER Physiologie comparée.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT Anatomie et Histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
G. JULIA Mathématiques générales.
A. MAILHE Étude des combustibles.
L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.
Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL Chimie appliquée.
N. Chimie minérale.



E. PÉCHARD Chimie (Ens^t P.C.N.).
V. AUGER Chimie analytique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. GUILLET Physique.
C. MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
A. DENJOY Calcul diff^{er} et intég^{ral}.
H. BÉNARD Physique (P.C.N.).
E. DARMOIS Physique.

G. BRUHAT Physique.
H. MOUTON Chimie physique.
L. JOLAUD Paléontologie.
M. JAVILLIER Chimie biologique.
A. DUFOUR Physique (P.C.N.).
F. PICARD Zoologie (Evolution des êtres organisés).
ROBERT-LÉVY Zoologie.
L. DUNOYER Optique appliquée.
A. GUILLIERMOND Botanique (P.C.N.).
A. DEBIERNE Radioactivité.

Secrétaire Daniel TOMBECK

A MON ONCLE

L'Ingénieur Inspecteur Général

C. M. MIRONESCO

Ancien directeur de l'Ecole Polytechnique de Bucarest

Ancien vice-président du Sénat Roumain

Marque de gratitude et de profonde affection.

A MES PARENTS

Témoignage de toute mon affection.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR A. BÉHAL

Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine
Commandeur de la Légion d'honneur

Hommage de respectueuse reconnaissance.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR AGRÉGÉ M. SOMMELET

Pharmacien en chef des Hôpitaux
Chevalier de la Légion d'honneur

Témoignage de profonde gratitude.

A MONSIEUR LE DOCTEUR St. MINOVICI

Professeur de chimie organique à l'Université de Bucarest

Respectueux hommage.



SUR

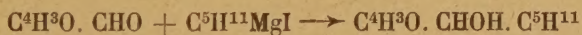
L'ACTION DES ORGANOMAGNÉSIENS

SUR LE FURFUROL ET L'ÉTHÉR PYROMUCIQUE

INTRODUCTION

V. Grignard (1), le premier, a montré que le noyau furanique, qui par ailleurs, manifeste fréquemment sa sensibilité aux réactifs, ne subit aucune altération de sa structure au contact des combinaisons organomagnésiennes.

Ce savant, en effet, quelque temps après avoir découvert ces dernières, soumettait le furfurol à l'action de l'iodure d'isoamylmagnésium et le transformait de façon tout à fait régulière en un alcool secondaire :



il obtenait ainsi avec un rendement de 43 % du rendement théorique, l'amyلفurylcarbinol (2) sous forme d'un produit liquide distillant à 110° sous 18 millimètres et transformable en éther acétique.

1. *Ann. chim. Phys.* (7), t. 24, p. 168, 1901.

2. Nous employons, étant donné le nom de furane généralement adopté pour le furfurane, le terme abrégé furyl pour désigner le reste monovalent correspondant.

Dans la suite, en 1906, MM. Hale, Nally et Pat-ter (1) signalaient n'avoir obtenu, en faisant réagir soit le bromure de phénylmagnésium, soit le chlorure de benzylmagnésium sur le furfurole, aucun résultat intéressant, en raison de la grande abondance avec laquelle se formaient le diphenyle dans le premier cas, le dibenzyl dans le second.

Plus tard, l'application de réactions du même genre fut quelque peu étendue.

On peut signaler les exemples suivants :

En 1909, E. Jolkwer (2), en utilisant le bromure de n-propylmagnésium préparait le n-propylfurylcarbinol ; cet alcool apparaissait comme assez stable. Il distille, en effet, sans décomposition sous la pression ordinaire ; l'acide chlorhydrique le transforme en éther chlorhydrique et il donne aisément un éther acétique, quand on le traite par l'anhydride correspondant.

Il est assez remarquable, que l'homologue inférieur de cet alcool, l'éthylfurylcarbinol $C^4H^5O.CHOH.C^2H^5$ que R. Douris (3) préparait au moyen du furfurole et du bromure d'éthylmagnésium ne donne facilement aucun dérivé de la fonction alcool

Les essais en vue de le transformer en phényluréthane, en sulfophényluréthane, en éther acétique, ont échoué.

Quand, en vue de préparer ce dernier éther, on

1. *Am. chem. Journ.*, t. 35, p. 68, 1906.

2. *R. F. P. B.*, t. 28, p. 439, 1909.

3. Thèse doctorat ès-sciences, Paris, 1913, p. 57.

abandonne l'emploi de l'anhydride acétique pour le remplacer par l'acide lui-même que l'on additionne d'un peu de gaz chlorhydrique et de chlorure de calcium, destinés à faciliter l'élimination d'eau, on n'obtient que des résines.

Ce même alcool a été reproduit plus récemment, en même temps que le *n*-butylfurylcarbinol par P. S. Pierce et R. Adams (1), qui soumirent ensuite ces composés à la réduction catalytique par l'hydrogène en présence de platine.

Dans leur ensemble, ces faits confirment, de façon absolue, l'inactivité des composés magnésiens vis-à-vis du noyau furanique.

Il n'en est pas de même, en ce qui concerne la stabilité des alcools secondaires auxquels conduit le furfurol, stabilité qui est assez variable selon les réactifs employés.

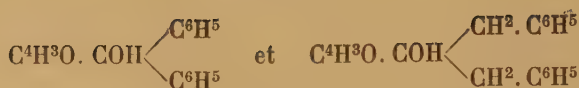
Des remarques analogues semblaient devoir résulter des recherches effectuées par les trois savants américains déjà cités, Hale, Nally et Pater (2) étudiant l'action de certains organomagnésiens sur l'éther pyromnéique.

Ils soumirent le pyromucate d'éthyle à l'action des iodures de méthyle et d'éthylmagnésium, du bromure de phénylmagnésium et du chlorure de benzylmagnésium.

Les deux derniers réactifs conduisirent normalement aux alcools tertiaires attendus :

1. *Am. chem. soc.*, t. 47, p. 1098, 1925.

2. *Loc. cit.*



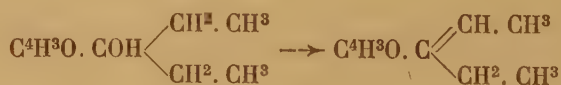
le diphenyl et le dibenzylfurylcarbinol.

Mais dans les deux autres cas, ils obtenaient des résultats assez surprenants.

L'iodure de méthylmagnésium fournissait un liquide rouge, d'odeur agréable, mais tellement instable qu'on n'en a pu rien tirer. L'iodure d'éthylmagnésium donnait, de même, un produit non purifiable par distillation à cause de la facilité avec laquelle il se décompose.

Les auteurs du travail considéraient qu'il pouvait bien s'agir là de l'alcool tertiaire cherché. Le composé se colore en s'altérant quand on l'abandonne à lui-même ; placé dans un dessiccateur, il donnerait lieu peu à peu à la formation d'une masse cristalline fortement colorée, laissant à supposer un passage spontané à un autre dérivé. Il y aurait, dans ces conditions, une déshydratation qui engendrerait le carbure éthylénique correspondant à l'alcool tertiaire envisagé :

Le diéthylfurylcarbinol conduirait ainsi au méthyl 1-éthyl 2-furyl éthylène :



le nouveau composé cristalliserait de l'éther acétique en aiguilles fusibles à 249° et décolorerait instantanément le brome en solution sulfocarbonique.

Même si l'on fait abstraction des conditions un

peu inaccoutumées où s'effectue la déshydratation de cet alcool tertiaire, on peut être surpris qu'un carbure éthylénique, ne contenant que C^9 , prenne l'état solide et soit pourvu d'un point de fusion aussi élevé que 249° .

Il pouvait s'agir là plutôt d'un polymère ou du produit d'une transformation ou pouvait se trouver intéressé le noyau furanique.

Le désir de vérifier ce résultat a été le point de départ de ce travail.

Ayant obtenu des résultats favorables en faisant réagir le bromure d'éthylmagnésium sur l'éther pyromucique, nous avons soumis cet éther à l'action d'autres combinaisons organomagnésiennes, nous avons obtenu dans tous ces essais les alcools tertiaires que la théorie permettait de prévoir.

Leur étude et celle de quelques-uns de leurs dérivés fait l'objet principal de ce travail.

Nous avons d'autre part vérifié personnellement quelques-uns des résultats déjà mentionnés dans la littérature et relatifs à l'action des combinaisons organomagnésiennes sur le furfurol lui-même.

L'ordre adopté pour l'exposé de ces recherches sera le suivant :

CHAPITRE PREMIER. — Sur la préparation de l'acide pyromucique.

CHAPITRE II. — Préparation des alcoylfuyicarbinols : sur les carbures éthyléniques qui en dérivent.

CHAPITRE III. — Préparation des dialcoylfurylcarbinols ; sur les carbures éthyléniques qui en dérivent ; essais de préparation des dérivés brômés des dialcoylfuryléthylènes.

CHAPITRE IV. — Essais de préparation des glycols correspondants aux dialcoylfuryléthylènes ; oxydation des dialcoylfuryléthylènes en oxydes éthyléniques par l'hydroperoxyde de benzoyle.

Avant d'aborder le sujet qu'il me soit permis de témoigner ma vive reconnaissance à M. le professeur A. Béhal, membre de l'Institut, pour l'honneur qu'il m'a fait en me recevant dans son laboratoire, et à M. le professeur M. Sommelet, mon maître, à qui je ne saurais dire toute ma reconnaissance et sincères remerciements pour l'affectueux intérêt qu'il m'a montré constamment au cours de ce travail.

CHAPITRE PREMIER

SUR LA PRÉPARATION DE L'ACIDE PYROMUCIQUE

La seule méthode utilisable en vue de préparer l'acide pyromucique consiste, évidemment, dans l'oxydation du furfurol.

Celle-ci peut se réaliser suivant deux modes essentiels :

1^o Par l'application à l'aldéhyde pyromucique de la réaction de Cannizzaro ; celle-ci consiste, comme on sait, à mettre en contact l'aldéhyde avec la potasse en solution concentrée, le plus souvent dans l'alcool, ce qui conduit par suite d'une transformation à la fois oxydante et réductrice à l'alcool furylique et à l'acide pyromucique :



Cette réaction, appliquée pour la première fois au furfurol par Ulrich (1), a été mise au point récemment et se trouve recommandée par la publication américaine *Organic Syntheses*.

Mais cette manière de faire, si elle a l'avantage

1. *Jahr. d. Chem.*, 1860, p. 269.

de la simplicité, a l'inconvénient de n'utiliser, pour la production d'acide pyromucique, que la moitié, au plus, du furfurol mis en œuvre.

2^o L'oxydation directe du furfurol constitue le procédé le plus avantageux.

Schwanert (1) a employé l'oxyde d'argent comme réactif oxydant. M. Delépine (2) au cours d'une étude sur ce procédé d'oxydation a eu l'occasion d'expérimenter sur le furfurol et a indiqué des conditions de travail qui assurent en acide pyromucique un rendement voisin du rendement théorique. Nous avons suivi cette méthode ; mais son défaut quand il s'agit de travailler en grand, se trouve dans le prix élevé du réactif à employer.

Aussi avons-nous recouru à la méthode de Volhard (3) qui repose sur l'emploi du permanganate de potassium en milieu alcalin. Cette méthode a d'ailleurs fait l'objet d'assez nombreuses applications ou modifications (4).

La méthode primitive de Volhard consistait à faire réagir sur 9 gr. 6 de furfurol, 10 gr. 5 de permanganate de potassium en solution dans 400 gr. d'eau à la température de 20° et en présence de 26 gr. de potasse ; après quoi on neutralisait, concentrait, ce qui finalement donnait une liqueur qui

1. *Lieb. Ann.*, **116**, p. 257.

2. *Bull.* (4), **5**, p. 879.

3. *Lieb. Ann.*, **261**, p. 380.

4. Liempricht, *Lieb. Ann.*, **165**, p. 279 ; Bieler et Tollens, *Lieb. Ann.*, **258**, p. 120 ; Schillf, *Lieb. Ann.*, **239**, p. 374, **261**, p. 255 ; Frankland et Astor Soc. **79**, p. 515 ; Pickard., *Nev. Soc.* **79**, p. 847 ; Freundler, *Bull.* (3), **17**, p. 609.

acidulée par l'acide chlorhydrique et épuisée à l'éther cédait à ce solvant l'acide pyromucique formé.

La quantité totale d'eau utilisée pour cette opération était de 800 cmc. pour la quantité indiquée de 9 gr. 6 de furfurol.

Cette méthode présente un certain nombre d'inconvénients.

La quantité d'alcali employée est très élevée, et ne semble pas nécessaire ; l'emploi d'une quantité d'eau aussi importante impose une concentration avancée des liqueurs obtenues, et l'évaporation surtout si elle est faite au contact de l'air, entraîne une oxydation partielle avec noircissement et dépôt de particules solides noires.

Le rendement s'en trouvait fortement diminué. Nous avons apporté au procédé quelques modifications qui nous semblèrent avantageuses : la quantité d'eau, la proportion d'alcali ont été grandement diminuées ; on a abaissé légèrement la température de la réaction ; enfin, pour réduire au maximum l'oxydation au cours de l'évaporation des liqueurs celles-ci ont été concentrées sous pression, réduite après addition de bisulfite de sodium.

Préparation de l'acide pyromucique au moyen du permanganate de potassium.

On opère de la manière suivante pour une molécule gramme de furfurol :

Dans une conserve, où plonge un thermomètre et

tourne un agitateur mécanique, on verse 3.000 gr. d'eau et 600 gr. de lessive de soude, la conserve étant entourée d'eau glacée.

Quand la solution est bien mélangée, on ajoute 96 gr. de furfurol, et on attend que la température s'abaisse à $+ 10^{\circ}$. A ce moment, à l'aide d'une empoule à brôme on laisse couler goutte à goutte une solution de permanganate de potassium légèrement refroidie (105 gr. de permanganate dissous dans 2.000 gr. d'eau).

On doit faire en sorte que pendant toute la durée de l'opération la température ne s'élève pas au-dessus de $+ 15^{\circ}$.

Après avoir ajouté la totalité du permanganate, on continue l'agitation pendant un quart d'heure.

On essore sur l'entonnoir de Büchner, et on lave deux fois avec le moins d'eau possible le dépôt de bioxyde de manganèse restant sur l'entonnoir. La solution alcaline est additionnée de 400 cmc. d'acide chlorhydrique et de 10 cmc. de solution ordinaire de bisulfite de soude.

Cette liqueur à réaction acide est alors concentrée sous pression réduite à $1/2$ litre environ. Après l'évaporation de l'eau dans le vide, ce résidu est refroidi, puis additionné de 150 cmc. d'acide chlorhydrique. Après quelque temps la plus grande partie de l'acide pyromucique s'est déposée accompagnée d'une certaine quantité de chlorure de sodium.

On filtre à la trompe, et quand le dépôt restant

sur l'entonnoir est devenu à peu près sec, on lave sur l'entonnoir même à l'éther, jusqu'à ce qu'il n'abandonne plus d'acide pyromucique à ce dissolvant. Le liquide passé à l'essorage est lui-même épuisé à l'éther.

Finalement toutes les liqueurs éthérées sont réunies, puis séchées sur sulfate de soude anhydre. On distille ensuite l'éther.

On purifie l'acide pyromucique en le dissolvant dans quatre fois son poids d'eau bouillante en présence du noir animal. Après filtration à chaud l'acide cristallise.

Le rendement obtenu en acide pyromucique est de 86 % du rendement théorique.

Préparation du pyromucate d'éthyle.

L'acide pyromucique a été transformé en pyromucate d'éthyle par la méthode de Leimbach (1).

On dissout l'acide pyromucique dans quatre fois son poids d'alcool absolu et sature la liqueur à froid par l'acide chlorhydrique gazeux. Après un contact de 2 à 3 jours, on distille une partie de l'alcool restant, puis on verse le contenu du ballon sur de la glace pilée additionnée de carbonate de potassium.

L'éther pyromucique se sépare à l'état solide. On épuise à l'éther, on sèche sur le sulfate de sodium.

On purifie le pyromucate d'éthyle par distillation sous pression réduite. Cet éther fond à 34° et bout à 83° sous 14 mm.

Le rendement est supérieur à 80 % du rendement théorique.

CHAPITRE II

SUR LES ALCOYLFURYLCARBINOLS, ET LES HYDROCARBURES ÉTHYLÉNIQUES QUI EN DÉRIVENT

Comme nous l'avons mentionné au cours de l'introduction à ce travail, le furfurol réagit en tant qu'aldéhyde de façon tout à fait normale sur les magnésiens pour engendrer finalement des alcools secondaires :



Alcoylfurylcarbinols :

Un certain nombre de ces alcools ont été ainsi préparés (éthyl, n-propyl, n-butyl, isoamylfurylcarbinol). Nous avons reproduit les trois premiers auxquels nous avons ajouté le méthylfurylcarbinol dont la littérature chimique ne semble pas faire mention. Nous pouvons confirmer, par ce que nous avons constaté nous-mêmes, les résultats déjà publiés par d'autres auteurs.

Nous avons déjà fait remarquer les anomalies que l'on observe en ce qui concerne la transformation de ces alcools en certains dérivés. En particulier

R. Douris signale la non formation des phényluréthanes au départ de l'éthylfurylcarbinol.

Nous avons cependant observé que les alcools secondaires préparés par nous se combinent rapidement à froid, à l'isocyanate de phényle pour donner les phényluréthanes correspondantes.

Méthyl- α -furylcarbinol



Ce corps a été obtenu de la manière suivante :

Dans un ballon, muni d'un réfrigérant à reflux, on prépare de l'iodure de méthylmagnésium en employant 36 gr. (1 1/2 at.) de magnésium et 210 gr. (1 1/2 mol.) d'iodure de méthyle, ce qui représente 1 mol. 5 de magnésium. On maintient ensuite l'ébullition pendant deux heures. Quand l'opération est terminée, 96 gr. (1 mol.) de furfurol sont ajoutés, goutte à goutte, à l'organométallique, en refroidissant le ballon par de l'eau glacée. La réaction est, ainsi, assez calme; on la complète par une ébullition de trois heures au bain-marie.

Le produit de la condensation est finalement décomposé à l'aide d'eau glacée additionnée d'acide acétique.

La solution étherée est séparée par décantation, purifiée par lavages et desséchée sur le sulfate de soude anhydre. La distillation de l'éther laisse le carbinol cherché que l'on purifie par rectification dans le vide.

A 68° sous 15 mm. on recueille le méthylfurylcarbinol, qui se forme avec un rendement de 80 % du rendement théorique. C'est un liquide incolore d'odeur faible.

Densités. — D_0 1.008 ; D_{14} 1.005. N_D^{14} 1,47745. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 29,17 ; le calcul demande 30.032. Ce produit donne à l'analyse les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0.1711 ; CO_2 0,4030 ; H_2O 0,1100 soit C % 64,23 ; H % 7,16 ; calculé pour $C^6H^8O^2$ C % 64,28 ; H % 7,14.

Phényluréthane. — $C^6H^5N.COO.CH$ $\begin{cases} C^4H^3O \\ CH^3 \end{cases}$

On met en contact les quantités équimoléculaires de méthylfurylcarbinol et d'isocyanate de phényle, dans un tube que l'on scelle ensuite et qu'on abandonne à lui-même à la température ordinaire ; la réaction se produit rapidement et du jour au lendemain la phényl-uréthane se dépose.

Après recristallisation dans le benzène, elle fond à 56° (bl. Maquenne).

Dosage d'azote. — Substance 0.1148 gr., V 5, 85°, p. 756, t° 10° soit trouvé N % 6,12 ; calculé pour $C^{13}H^{13}O^3N$, N % 6,08.

Ethyl- α -furylcarbinol.



Cet alcool a été déjà signalé par Pierce et Adams (1) qui l'ont préparé par la réaction du furfurole sur le bromure d'éthylmagnésium.

1. *Bull.*, 1925, t. 38, p. 1074. *Am. chem. J.*, 1925, t. 47, p. 1098.

Il a été également préparé par R. Douris (1) qui l'obtient de la même façon.

Nous l'avons préparé en faisant réagir le furfurol sur un excès d'organomagnésien. Nous avons employé pour une molécule de furfurol un atome et demi de magnésium, et une molécule et demie de bromure d'éthyle. Dans ces conditions les rendements atteignent 80 % du rendement théorique.

Après avoir préparé le bromure d'éthylmagnésium comme d'habitude, le furfurol fut ajouté, en prenant les mêmes précautions que pour l'alcool précédent et refroidissant énergiquement le ballon.

L'alcool qu'on isole finalement est purifié par distillation dans le vide ; c'est un liquide incolore bouillant à 81° sous 15 mm. et d'après Douris à 85° sous 16 mm.

Cet alcool avait déjà été préparé par Pavlinow et Wagner (2) qui faisaient réagir le zinc-éthyle sur le furfurol.

Ils indiquent pour ce composé un point d'ébullition de 180° sous 749 mm., ils ont observé d'autre part que l'anhydride acétique à chaud, ne transforme pas cet alcool en éther acétique, mais qu'il le transforme en hydrocarbure.

Ce produit à l'analyse donne les résultats suivants :

Combustions. — Substance 0,2252 ; CO_2 0,5501 ; H_2O 0,1602 soit C % 66,60 ; H % 7,99 ; calculé pour $\text{C}^7\text{H}^{10}\text{O}^2$ C % 66,66 et H % 7,93.

1. Comptes rendus, 157, p. 722.

2. D. ch. G., t. 17, p. 1968.

Phényluréthane. — $\text{C}^6\text{H}^5\text{N} \cdot \text{COO} \cdot \text{CH} \begin{cases} \text{C}^4\text{H}^3\text{O} \\ \text{C}^2\text{H}^5 \end{cases}$

Les quantités équimoléculaires d'alcool et d'isocyanate de phényle sont mises en contact dans un tube qu'on scelle ensuite. La phénylurétane se forme rapidement. On la purifie par cristallisation dans le benzène sec, elle fond à 103° bl. Maquenne.

Dosage d'azote. — Substance 0,2798; V 13, cmc.; T. 10°; P. 756 soit trouvé N % 5,62. Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{15}\text{O}^3\text{N}$, N % 5,73.

n-Propyl- α furylcarbinol.



Le n-propyl- α furylcarbinol a été préparé en premier lieu par Mlle Jolkwer (1) par la condensation du furfurol avec le bromure de n-propylmagnésium.

Nous avons préparé le même alcool, et comme pour les alcools précédents, nous avons employé un excès d'organomagnésien. Ainsi pour 96 gr. (1 mol.) de furfurol nous avons mis en réaction 36 gr. (1 at. 5) de magnésium et 190 gr. (1 mol. 5) de bromure de n-propyle.

La réaction de l'aldéhyde sur le bromure de n-propylmagnésium est particulièrement énergique et il faut refroidir le ballon avec soin pendant toute la durée de l'addition.

Si cette précaution n'est pas observée, on constate

1. *Bull.*, 1910, t. 7, p. 144; *Rec. tr. ch. P. B.*, 1909, 28, 439.

que les rendements sont diminués. Dans de bonnes conditions, l'alcool se forme avec un rendement de 80 % du rendement théorique.

Cet alcool est un liquide incolore qui passe à 95° sous 15 mm. Mlle Jolkwer indique 92°-93° sous 12 mm.

Densités. — D_0 1,0009, D_{15} 0,9998. N_D^{15} 1,47348. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire 38,891; le calcul exige 39,238.

Le produit à l'analyse donne les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,2083, CO_2 0,5233, H_2O 0,1604 soit C % 68,51, H % 8,63; calculé pour $C^8H^{12}O^2$, C % 68,57, H % 8,57.

Phényluréthane. — C^6H^5NCOO . $CH \begin{cases} C^4H^3O \\ C^3H^7 \end{cases}$

Préparée comme les précédentes par action directe de l'isocyanate de phényle sur l'alcool. Cette phényluréthane purifiée par cristallisation dans le benzène, fond à 68° bl. Maquenne.

Dosage d'azote. — Substance 0,2545 gr. V. 11,3 cme. P. 757 cme. T. 10° soit trouvé N % 5,34. Calculé pour $C^{15}H^{17}O^3N$, N % 5,43.

n-Butyl- α furylcarbinol.



Pierce et Adams (1) qui ont les premiers signalé le n-butylfurylcarbinol l'obtiennent en faisant réagir le furfurol sur le bromure de n-butylmagnésium.

1. *Bull.*, 38, p. 1074, 1925; *Am. chem. soc.*, 47, p. 1098, 1925.

Nous l'avons préparé en utilisant comme plus haut un excès d'organomagnésien. Les rendements dépassent les 80 % du rendement théorique.

96 gr. (1 mol.) de furfurol ont été ajoutés graduellement dans un ballon qui contenait le bromure de n-butyilmagnésium, préparé comme d'habitude à partir de 36 gr. (1 at. 5) de magnésium et 200 gr. (1 mol. 5) de bromure de n-butyle.

Le ballon, comme dans les cas précédents a été refroidi par l'eau glacée. On recueille finalement 124 gr. de l'alcool cherché. L'alcool secondaire butylé est un liquide incolore bouillant à 105° sous 13 mm. Pierce et Adams indiquent 100° sous 12 mm.

Densités. — D_0 0,9994, D_{14} 0,9981. N_D^{14} 1,4720. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire 43,002 ; le calcul demande 43,841.

Ce produit à l'analyse donne les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,1599 ; CO^2 0,4112 ; H^2O 0,1305 soit C % 70,09, H % 9,13 ; calculé pour $C^9H^{14}O^2$. C % 70,13, H % 9,09.

Phényluréthane. — C^6H^5N . COO . $\dot{C}H$ $\begin{cases} C^4H^3O \\ C^4H^9 \end{cases}$

A été préparée suivant le mode opératoire déjà indiqué. Purifiée par cristallisation dans le benzène, elle fond à 115° bl. Maquenne.

Dosage d'azote. — Substance 0,2929, V. 12,2 cmc., T. 10°, P. 757 mm. soit trouvé N % 5,08.

Calculé pour $C^{10}H^{19}O^3N^3$, N % 5,14.

Essais de déshydratation des alcoylfurylcarbinols.

Parmi les hydrocarbures dérivés du furane caractérisés par l'existence d'une liaison éthylénique dans une chaîne latérale, on ne connaît guère jusqu'ici que le furyléthylène $C^4H^3O. CH = CH^2$.

Il a été préparé en premier lieu par Liebermann (1) qui soumettait à la distillation sèche l'acide furylacrytique.



Son étude a été reprise récemment par MM. Ch. Moureu et Dufraisse et Johnson (2) qui ont amélioré en vue de sa préparation, la méthode de Liebermann. Ils décrivent le furyléthylène comme un corps très altérable et facilement résinifiable, distillant à 99°-100° sous 760 mm. et se polymérisant rapidement à l'air, et à la lumière. L'oxydation et la polymérisation sont, d'ailleurs, fortement empêchées par l'action des anti-oxygènes.

Ce carbure se combine au brome pour donner un dibromure extrêmement altérable que la potasse alcoolique transforme en furylbrômoéthylène, qui a pu servir de point de départ pour la préparation du furylacétylène.

Nous avons pensé à utiliser le méthylfurylcarbi-

1. *D. chem. G.*, t. 217, p. 287.

2. *Bull. Soc.*, t. 33, p. 1241, 1923; *Ann. d. Chem.* (10), t. 7, p. 14, 1927.

nol et ses homologues, comme matière première pour la préparation des furyléthylènes.

Il devait suffire, pour arriver au but, de déshydrater ces alcools.

Nous avons essayé d'effectuer cette transformation par la voie catalytique en faisant passer les vapeurs des dits alcools sur la thorine chauffée vers 300°.

Dans ces conditions, nous avons obtenu, à partir de chacun des alcools secondaires décrits précédemment, des produits liquides distillables dans le vide sans décomposition, mais qui ne semblent pas être les carbures cherchés à l'état pur.

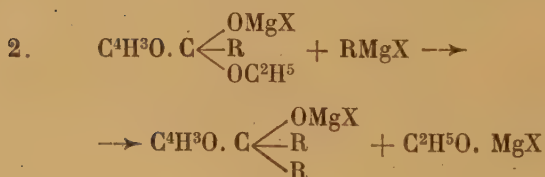
Il s'agit vraisemblablement d'un mélange de ces mêmes corps avec les alcools correspondants non transformés. La séparation de ces deux sortes de composés par les moyens chimiques simples, en raison de leur peu de résistance aux réactifs, ne nous a pas permis d'atteindre complètement le but poursuivi.

CHAPITRE III

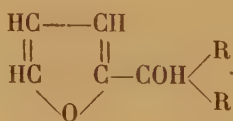
SUR LES DIALCOYLFURYLCARBINOLS

L'éther pyromucique réagit de façon tout à fait normale sur les combinaisons organomagnésiennes.

La réaction peut être représentée par les équations suivantes au départ de l'halogénure alcoolique RX :



conduit facilement aux furyldialcoylcarbinols symétriques de formule générale



Nous avons pu obtenir sans difficulté par cette voie les alcools pour lesquels $R = C^1H^3$, C^2H^5 , nC^3H^7 , nC^4H^9 .

Ce sont des liquides incolores distillables sans décomposition sous pression réduite, mais semblant se décomposer par ébullition sous la pression ordinaire ; ils peuvent être conservés pendant longtemps sans qu'on observe une altération quelconque. Sur ces différents points nous nous trouvons en désaccord avec les indications données au sujet des alcools diméthylé ($R = CH^3$) et diéthylé ($R = C^2H^5$) par Hale, Nally et Pater ; nous avons rappelé ces indications dans l'introduction à ce travail. L'action des iodures de méthyl et éthylmagnésium sur l'éther pyromucique ne leur a fourni que des composés indistillables et manifestant une grande instabilité.

La préparation de ces différents alcools ne nécessite aucune précaution particulière, autre que celles que requièrent d'ordinaire la préparation et l'emploi des composés organomagnésiens. Le noyau furanique reste inaltéré tout aussi bien que lorsqu'il s'agit de l'action des magnésiens sur le furfurol.

D'ailleurs il faut convenir que, dans certains cas, ce noyau peut offrir aux réactifs une certaine résistance ; on peut citer comme exemple le fait que le chlorure de pyromucyle conduit, sans altération importante, à la phenylfurylcétone quand on le condense, suivant la méthode de Friedel et Crafts,

avec le benzène en présence du chlorure d'aluminium (1).

Diméthyl- α -furylcarbinol.



On prépare une solution d'iodure de méthyl-magnésium en faisant réagir 58 grammes d'iodure de méthyle (4 mol.) sur 9 gr. 7 de magnésium en ruban (4 at.) en présence de 100 cm³ d'éther sec.

Quand l'iodure alcoolique est ajouté en totalité, on chauffe à reflux pendant deux heures. On laisse refroidir le produit, puis on ajoute, à la façon ordinaire, à la solution du magnésien, 14 gr. (1 mol.) de pyromucate d'éthyle dilué d'éther.

L'addition est faite sans refroidir et comme la réaction est passablement énergique, on ménage l'affusion d'éther de façon à maintenir le mélange en douce ébullition.

La quantité d'organomagnésien employé correspond à 4 molécules pour une molécule d'éther sel ; en réalité il ne faudrait, théoriquement, que deux molécules d'organométallique. Cette proportion avait l'avantage d'assurer plus complètement la transformation de l'éther sel en alcool tertiaire et ainsi de rendre à peu près inutile un traitement alcalin qui eut été nécessaire pour séparer du mé-

1. *Bull.* (3), 21, p. 706 ; 23, p. 32.

lange, en le saponifiant, le pyromucate d'éthyle non transformé.

Il faut remarquer que l'excès de magnésien employé n'a pas entraîné la formation de carbure éthylique dérivé de l'alcool tertiaire.

Quand l'addition de l'éther sel au magnésien est terminée, on chauffe le mélange d'une douce ébullition pendant 3 heures. Au bout de ce temps on laisse refroidir, puis on verse le contenu du ballon sur de la glace pilée; on dissout la magnésie formée par addition d'acide acétique dilué, et après repos on decante la couche étherée surnageante. La liqueur aqueuse soutirée est encore extraite à plusieurs reprises à l'éther; les solutions étherées réunies sont lavées avec une solution de carbonate de soude, puis à l'eau contenant une petite quantité de bisulfite de soude. Après lavage à l'eau on sèche sur le sulfate de soude anhydre et on distille l'éther.

Ce dernier laisse à l'évaporation un liquide huileux qu'on purifie par rectification dans le vide. On recueille l'alcool tertiaire formé à la température de 70° sous 20 mm., 66° sous 15 mm.

A partir de 14 gr. de pyromucate d'éthyle on obtient 11 gr. d'alcool, ce qui correspond à un rendement de 87 % du rendement théorique.

Le diméthyl-furylecarbinol est un liquide incolore d'odeur faible.

Densités. — D_0 1,004, D_{18} 1,000.

N_D^{18} 1,47309. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 36'57; le calcul demande 36'05.

Ce composé à l'analyse donne les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0 g. 2051, CO² 0 g. 5011, H²O 0 g. 1470 ; soit C % 66,63, H % 8,03 ; calculé pour C⁷H¹⁰O² C % 66,67 ; H % 7,93.

Diéthyl- α -furylcarbinol.



La préparation de cet alcool a été effectuée dans les mêmes conditions que la précédente. On a préparé une solution étherée de bromure d'éthyl-magnésium à partir de 9 gr. 6 de magnésium et 43 gr. 6 de bromure d'éthyle, puis on l'a additionnée de 14 gr. de pyromucate d'éthyle en solution étherée ; on a finalement obtenu 11 gr. 5 d'alcool tertiaire cherché. Le rendement est de 84 % du rendement théorique.

Le diéthyl- α -furylcarbinol est un liquide incolore à odeur faible bouillant à 84° sous 18 mm. et à 80 % sous 15 mm.

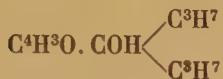
Densités. — D₀ 1,002, D₁₇ 0,997.

N_D¹⁷ 1,47856. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 43,529 ; le calcul demande 43,841.

Ce composé donne à l'analyse les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0 g. 2219, CO² 0 g. 5701, H²O 0 g. 1809 ; soit C % 70,05, H % 9,13 ; calculé pour C⁹H¹⁴O² : C % 70,13, H % 9,09.

n-Dipropyl- α -furylcarbinol.



On prépare une solution de n-propylmagnésium en faisant réagir 9 gr. 6 de magnésium et 49 gr. 2 de bromure de n-propyle en présence de 100 cm³ d'éther anhydre. On y ajoute ensuite une solution étherée de 14 gr. de pyromucate d'éthyle ; on isole après réaction 15 gr. d'alcool cherché ce qui correspond à un rendement de 82 % du rendement théorique.

Le n dipropyl- α -furylcarbinol est un liquide incolore à odeur faible, distillant à 105° sous 15 mm.

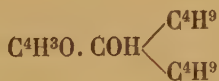
Densités. — D₀ 0,9982, D₁₈ 0,9961.

N_D¹⁸ 1, 47151. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 53,451 ; le calcul demande 53,047.

Le composé à l'analyse fournit les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,1883, CO² 0,5003, H²O 0,1674 ; soit C % 72,45, H % 9,94 ; calculé pour C¹¹H¹⁸O² C % 72,52, H % 9,89.

n-Dibutyl- α -furylcarbinol.



En mettant à réagir 14 grammes de pyromucate d'éthyle en solution étherée, sur le bromure de n-butylmagnésium préparé à partir de 9 gr. 6 de magnésium et de 54 gr. 8 de bromure de n-butyle,

on obtient 118 grammes de produit cherché, ce qui correspond à un rendement de 85 % du rendement théorique.

Le *n*-dibutyl- α -furylcarbinol est un produit liquide, incolore, bouillant à 125° sous 15 mm.

Densités. — D_0 0,9963, D_{18} 0,9942.

N_D^{18} 1,47250. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 62,64; le calcul exige 62,253.

Ce composé fournit à l'analyse les chiffres suivants :

Combustion. — Substance 0 gr. 1680, CO_2 0 gr. 4572, H_2O 0 gr. 1584; soit C % 74,22, H % 10,55; calculé pour $C^{13}H^{22}O^2$, C % 74,29, H % = 10,48.

Il résulte des faits énumérés ci-dessus que les dialcoylfurylcarbinols sont de préparation fort aisée et qu'ils se montrent doués d'une stabilité relativement grande. Il y a donc lieu de s'étonner que Hale, Nally et Pater n'aient pu arriver à les avoir en mains.

Ils ont, cependant, pu préparer sans qu'ils semblent y avoir trouvé difficulté, le diphenylfurylcarbinol et l'alcool tertiaire dibenzylé correspondant.

Nous avons effectué quelques tentatives dans le but d'arriver à ces deux alcools; malheureusement dans tous nos essais il y eut formation abondante, lors de la préparation des magnésiens phényle et benzylé, de diphenyle d'une part et de dibenzyle de l'autre.

La séparation de ces carbures et des alcools tertiaires n'a pas pu être effectuée dans des conditions

suffisamment favorables. Les produits bruts obtenus n'étant pas antièrement solides, il ne pouvait être question de séparation par cristallisation fractionnée ; d'autre part nous avons essayé d'éloigner du mélange le diphényle et le dibenzyle (en profitant de leur volatilité plus grande que celle des alcools tertiaires) en les entraînant à la vapeur d'eau.

Malheureusement les produits difficilement volatils résultant de l'entraînement, soit parce qu'ils avaient été altérés au cours du traitement, soit pour toute autre raison ne se sont pas solidifiés. De plus les essais de purification par distillation dans le vide n'ont eu que de facheux résultats.

DÉSHYDRATATION DES DIALCYOLFURYLCARBINOLS

1^o Essai de déshydratation à l'aide de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique est peut-être l'agent de déshydratation le plus fréquemment employé pour les alcools, qu'on utilise soit en proportion importante quand il s'agit d'alcools stables, soit en quantité très réduite sous la forme de quelques grains de ponce sulfurique quand il s'agit, par exemple, d'alcools tertiaires faciles à déshydrater.

Il s'est montré un réactif trop énergique pour les dialcoylfurylcarbinols qui se résinifient à son contact.

2^o Essai de déshydratation à l'aide de l'acide oxalique sec.

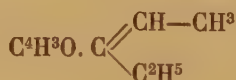
L'acide oxalique privé de son eau de cristallisation s'est montré, dans de nombreux cas, comme le déshydratant de choix, en particulier quand il s'agit de transformer les alcools tertiaires en carbures éthyléniques.

Mais dans le cas des dérivés du furylcarbinol, il se comporte de façon anormale et ne conduit pas au carbure éthylénique attendu.

Si l'on fait réagir l'acide oxalique sec, en effet, sur le diéthyl--furylcarbinol, molécule à molécule, en chauffant le mélange pendant quatre heures à 100-110° au bain d'huile, on peut, après neutralisation du mélange par le carbonate de sodium, et entraînement à la vapeur d'eau, obtenir une huile très légèrement colorée en jaune.

Le produit distille à 175° sous 18 mm. et il se forme avec un bon rendement.

L'analyse de ce composé conduit à des chiffres voisins de ceux prévus par la théorie pour l'hydrocarbure éthylénique correspondant au diéthyl furylcarbinol, c'est-à-dire au méthyléthylfuryléthylène.



Mais il ne saurait s'agir, ici, du carbure attendu ; si l'on rapproche, en effet, son point d'ébullition, qui est de 175° sous 18 mm. de celui de l'alcool

libéré à 84-85° sous 18 mm., la comparaison rend cette hypothèse inadmissible ; peut-être s'agit-il plutôt d'une forme polymérisée du carbure comme semble l'indiquer la détermination cryoscopique du poids moléculaire.

Cette détermination a fourni le résultat suivant : 0 gr. 4251 de substance en solution dans 16 gr. 7730 de benzène, ont provoqué un abaissement du point de congélation égal à 0°46, ce qui conduit pour le poids moléculaire calculé à une valeur de 274.

Or le carbure éthylémique provenant d'une déshydratation normale doit avoir un poids moléculaire calculé égal à 136 ; la valeur trouvée permettrait d'envisager que le composé isolé en est la forme dimère.

3° Essai de déshydratation à l'aide de l'acide chlorhydrique gazeux.

On pouvait penser à déshydrater, par voie indirecte, les dialcoylfurylcarbinols en transformant ceux-ci en éther chlorhydriques par action directe du gaz chlorhydrique, puis enlèvement d'hydracide au moyen de la pyridine. Les résultats obtenus ont été défavorables.

4° Déshydratation par la voie catalytique.

La déshydratation des dialcoylfurylcarbinols a été ensuite tentée par voie catalytique.

On sait, d'après les travaux de Sabatier, que certains oxydes métalliques sont, vis-à-vis des alcools,

des catalyseurs exclusifs de déshydratation. De ce nombre sont l'oxyde de thorium, l'alumine, l'oxyde bleu de tungstène.

La thorine semble être le catalyseur de choix, son activité catalytique ne semble pas se trouver sensiblement influencée du fait des variations de température qu'elle a pu subir ; d'autre part sa régénération se réalise facilement en la soumettant à l'action de la température du rouge. Il n'en est pas de même des autres oxydes métalliques. Si l'emploi de la thorine est un peu prolongé il peut se produire un encrassement dû à un dépôt de particules charbonneuses ou goudronneuses qui gêne le contact. La réaction s'en trouve ralentie.

Voi comment l'opération a été réalisée :

Un tube, en pyrex, rempli de pierre ponce granulée et imprégnée de thorine est chauffé dans un four électrique à une température déterminée que l'on maintient constante.

L'alcool est ajouté, goutte à goutte, au moyen d'une ampoule à brôme à une vitesse moyenne de 15 gr. à l'heure. Celui-ci se volatilise, la vapeur passe sur le catalyseur et l'on condense les produits formés au moyen d'un réfrigérant.

On recueille l'hydrocarbure éthylénique surnageant une petite quantité d'eau, on extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de soude anhydre.

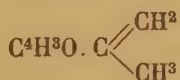
La distillation de l'éther abandonne l'hydrocarbure éthylénique que l'on purifie ensuite par distillation sous pression réduite.

Les rendements sont voisins des rendements théoriques. L'obtention des hydrocarbures éthyléniques à partir des alcools est ainsi réalisée avec de bons rendements en chauffant à 300° environ le tube contenant la thorine.

A cette température, la marche de la réaction semble régulière. Au-dessous de cette température la transformation n'est plus intégrale, car le produit de la réaction est un mélange d'alcool et d'hydrocarbure. Au contraire si l'on chauffe davantage, une partie de l'alcool est détruite, ce qui entraîne une diminution de rendement. Le ralentissement de la vitesse d'écoulement de l'alcool ne change pas sensiblement les rendements à condition que ne dépasse pas la vitesse de 15 grammes d'alcool à l'heure.

En dépassant cette quantité, on risque de trouver à la fin de l'opération, à côté de l'hydrocarbure, une partie de l'alcool non transformé.

Méthyl-1- α -furyléthylène.



Le diméthyl- α -furylcarbinol se déshydrate sur la thorine à une température voisine de 250°, à la vitesse moyenne de 15 grammes à l'heure. Il donne dans ces conditions le méthylfuryléthylène avec un rendement, voisin du rendement théorique.

Le produit obtenu rectifié sous pression réduite

fournit après plusieurs tours de fractionnement un liquide incolore distillant à 34° sous 15 mm.

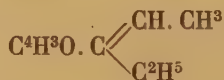
Densités. — D_0 0,9968. D_{18} 0,9947. N_D^{18} 1,50422.

La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 32,3319 ; le calcul demande 32,719.

Ce composé à l'analyse a donné les résultats suivants :

Combustion.— Substance 0,1413, CO_2 0,3989, H_2O 0,0945, soit C % 77,63, H % 7,61 ; calculé pour $C^7 H^8 O$, C % 77,77, H % 7,40.

Méthyl-2-éthyl-1- α -furyléthylène.



La déshydratation du diéthylfurylcarbinol se produit le mieux à la température de 300°, légèrement supérieure, par conséquent, à celle qui suffit pour l'alcool diméthylé.

On obtient ainsi le méthyl-2-éthyl-1-furyléthylène avec un rendement très satisfaisant.

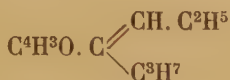
Cet hydrocarbure éthylénique est un liquide incolore à odeur marquée. Il distille à 67° sous 20 mm.

Densités. — D_0 0,9949. D_{18} 0,9927. N_D^{18} 1,50238. La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 42,344 ; le calcul demande 42,218.

Ce composé à l'analyse fournit les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,1689, CO_2 0,4909, H_2O 0,1380 soit C % 79,27, H % 9,15 ; calculé pour $C^9 H^{12} O$ C % 79,41, H % 8,83.

Ethyl-2-propyl-1- α -furyléthylène.



Cet hydrocarbure a été préparé comme le précédent en faisant passer les vapeurs sur la ponce imprégnée de thorine à la température de 300°. Après le traitement ordinaire, on isole l'éthylpropylfuryléthylène avec un bon rendement.

Cet hydrocarbure éthylénique est un liquide incolore distillant à 85° sous 14 mm.

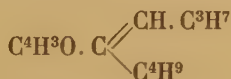
Densités. — D_0 0,9915. D_{16} 0,9901. N_D^{16} 1,49809.

La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 51,533 ; le calcul demande 51,131.

Ce composé à l'analyse fournit les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,1831, CO_2 0,5403, H_2O 0,1603 soit C % 80,35, H % 9,82. Calculé pour $\text{C}^{16} \text{H}^{15} \text{O}$ C % 80,48, H % 9,75.

Propyl-2-butyl-1- α -furyléthylène.



La décomposition catalytique du dibutylfurylcarbinol a été réalisée dans les mêmes conditions que celle de l'alcool précédent. A 300° on recueille l'hydrocarbure éthylénique qui se forme avec un rendement voisin du rendement théorique.

L'hydrocarbure est un liquide incolore à odeur assez prononcée. Il distille à 115° sous 15 mm.

Densités. — D_0 0,9897. D_{16} 0,9883. N_D^{16} 1,49097.

La réfraction moléculaire qu'on peut en déduire est 60.751 ; le calcul demande 60.337.

Ce composé à l'analyse donne les résultats suivants :

Combustion. — Substance 0,1717, CO_2 0,5112, H_2O 0,1602 soit C % 81,17, H % 10,43 ; calculé pour $C^{13}H^{20}O$ C % 81,24, H % 10,04.

Action du brome sur les carbures éthyléniques furylés.

Les carbures éthyléniques obtenus ci-dessus fixent facilement deux atomes de brome. L'essai a été effectué sur plusieurs d'entre eux.

Si l'on ajoute à la solution sulfocarbonique du méthyléthylfuryléthylène, deux atomes de brome en solution également sulfocarbonique, la réaction se produit immédiatement à froid avec décoloration. On obtient finalement une liqueur encore colorée dégageant un peu de gaz bromhydrique.

Si l'on évapore le dissolvant sous l'action du vide, il reste, un liquide sirupeux peu stable, qui dégage, au contact de l'air, des vapeurs d'acide bromhydrique assez abondantes. Le dibromure semble s'altérer assez vite. Si on le traite alors par l'eau de baryte bouillante, on n'obtient aucun produit défini, alors qu'on pourrait s'attendre à arriver au glycol correspondant.

Cette transformation ne s'étant produite et la réaction n'ayant conduit à aucun résultat positif, nous avons pensé que cet échec était dû à une production déjà très avancée du carbure éthylénique

bromé résultant du départ d'une molécule d'acide bromhydrique aux dépens du dibromure.



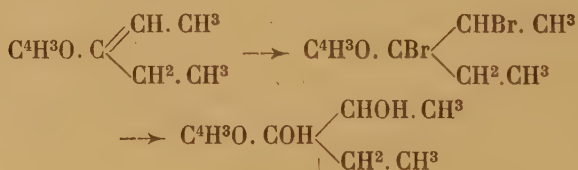
Il semblait alors qu'en complétant l'élimination de l'acide bromhydrique, on arriverait au dérivé monobromé non saturé lui-même. Dans le but d'arriver à ce résultat, nous avons soumis le produit direct de bromuration de méthyléthylfuryléthylène, à l'action de la diméthylaniline.

Mais différentes tentatives n'ont conduit à aucun résultat encourageant. Ce fait est peut-être dû à la structure particulière du carbure éthylénique qui a son atome de Br. fixé à un atome de C. tertiaire.

CHAPITRE IV

SUR L'OXYDATION DES DIALCOYLFURYLETHYLÈNES.

Nous avons rapporté au chapitre précédent quelques essais effectués en vue de transformer le méthyléthylfuryléthylène en dibromure, puis en glycol correspondant :



L'instabilité du dibromure empêche que l'on ait un point de départ parfaitement défini. Nous avons mentionné pourtant l'instabilité du bromure du furyléthylène, celle de ces homologues a encore moins lieu de s'étonner.

Devant cet échec, nous avons pensé pour passer du carbure éthylénique au glycol, à préparer d'abord l'iodhydrique correspondant à ce dernier. La fixation des éléments de l'acide hypoiodéux peut être, comme on sait, facilement réalisée en utilisant la méthode de Bougault qui consiste à traiter un composé éthy-

lénique par l'iode et l'oxyde jaune de mercure en présence d'éther saturé d'eau.

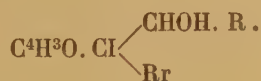
Tiffeneau a montré que dans le cas des éthylènes disubstitués, tels que le méthylphényléthylène dis-

simétrique $\text{C}^6\text{H}^5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}^3 \\ \diagdown \text{CH}^2 \end{array}$, l'iode de l'acide hypoio-

deux se fixe sur le carbone le plus voisin du noyau ; il a montré en plus que l'iodhydrine ainsi obtenue subit une transposition moléculaire à la suite d'une élimination d'acide iodhydrique sous l'influence d'un excès d'oxyde jaune de mercure ou de nitrate d'argent en solution aqueuse.

A partir de l'iodhydrine du carbure mentionné, il y a formation de disoxybenzoïne.

Il était possible que les dialcoylfuryléthylène, soumis à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure engendreraient de façon similaire les iodhydrines répondant à la constitution :

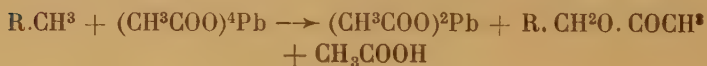


dont la saponification conduirait finalement aux glycols cherchés.

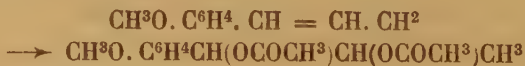
Mais les choses ne se sont pas présentées de façon aussi simple. Si l'on cherche à isoler l'iodhydrine formée par évaporation de la solution étherée où elle s'est produite, on n'obtient qu'un produit noir résineux. On n'est pas plus heureux, si sans isoler l'iodhydrine, on recherche à la transformer

par l'action d'un excès d'oxyde de mercure ou d'une solution aqueuse de nitrate d'argent.

Devant cet échec nous avons essayé pour réaliser la transformation désirée à soumettre les carbures éthyléniques en question à l'action d'un réactif dont l'emploi a été récemment proposé par O. Dimroth (1) et ses collaborateurs ; c'est le tétra acétate de plomb. Ce réactif peut être préparé facilement et en quantité quelconque à partir de minium et de l'acide acétique. Dans un travail relatif à l'étude oxydante de ce sel, O. Dimroth et R. Schweitzer (2) ont constaté, entre autres exemples, qu'il transforme l'éther malonique en dérivé acétoxylé, le toluène, le diphénylméthane et le triphénylméthane respectivement en éthers acétiques de l'alcool benzylique, du benzhydrol et du triphénylcarbinol ce qui correspond à l'oxydation directe, difficile à réaliser par une autre voie, d'un groupe CH^3 en groupe CH^2OH .



D'autre part les mêmes auteurs ont constaté que le pouvoir oxydant du tétra-acétate de plomb s'étend jusqu'aux dérivés éthyléniques. L'anéthol les a ainsi conduits à un mélange des deux formes stéréo-isométriques de l'acétate du [p.méthoxyphényl] 1 propane-diols 1. 2.



1. *D. Chem. G.*, **53**, p. 484, 1920 et **54**, p. 3058, 1921.

2. *D. Chem. G.*, **56**, p. 1375, 1923.

Il y a de cette manière, addition à la double liaison, de deux OH acétylés. Nous avons envisagé qu'à partir des dialcoylfuryléthylènes, il pouvait en être de même.



l'éther acétique obtenu ainsi devrait être par la suite facilement transformable en glycol. Il n'en a malheureusement rien été. Bien que la réaction n'utilise que des réactifs peu énergiques et dans des conditions, qui semblaient devoir n'entraîner aucune altération des carbures éthyléniques mis en œuvre, les résultats furent peu encourageants.

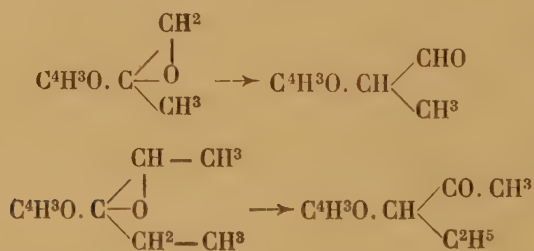
Nous nous sommes alors tourné vers l'emploi de l'hydroperoxyde de benzoyle. Prisleshayew a montré, en 1910, que l'hydroperoxyde de benzoyle $\text{C}^6\text{H}^5\text{COOOH}$ transforme directement les dérivés éthyléniques en oxydes d'éthylènes, suivant le schéma :



L'emploi d'un tel réactif, qui se fait en milieu éthéré, en dehors de la présence de tout corps suceptible d'altérer profondément le noyau furanique, devait conduire au but poursuivi, puisque, si l'on obtenait les oxydes d'éthylènes dérivés des dialcoylfuryléthylènes, leur hydratation devait directement engendrer les glycols cherchés.

Nous avons appliqué cette dernière réaction aux différents dialcoylfuryléthylènes, dont l'obtention a

été indiquée précédemment. Nous avons obtenu le réactif selon les indications, à nous, fournies par Mlle Lévy et selon le mode opératoire qui sera relaté avec les détails nécessaires plus loin ; on obtient ainsi l'hydropéroxyde de benzoyle en solution chloroformique. Cet oxydant réagit doucement sur les hydrocarbures éthyléniques furylés, mais les produits que l'on peut isoler, d'ailleurs avec un bon rendement, ne semblent pas constituer les oxydes d'éthylènes à l'état de pureté. Ils distillent, en effet, sur un nombre de degrés assez grand ; on pouvait penser qu'au moment de la rectification, ces produits se transformaient par isomérisation, soit en une aldéhyde pour le premier terme, soit en cétone pour les homologues supérieurs



et que la transformation n'étant que partielle, le point d'ébullition constaté était celui d'un mélange (1). Cette modification supposée de ces oxydes d'éthylènes s'accorde pour le premier cas, avec le fait que le produit de distillation donne

1. Des essais de purification par distillation répétée ne conduisent qu'à diminuer les rendements, le résidu de distillation s'accroissant, par suite de condensation, à chaque rectification.

une réaction positive nette avec le réactif de Schiff, et pour l'ensemble des oxydes préparés, avec l'observation qu'ils se transforment tous au contact d'une solution acétique de sémicarbazide en sémicarbazones.

Celles-ci se forment lentement, ce qui tendrait à faire admettre qu'elles résultent de l'entrée progressive en réaction de l'aldéhyde, ou de la cétone susceptible de se produire peu à peu, au contact du réactif, à partir des oxydes d'éthylènes encore présents dans les mélanges obtenus.

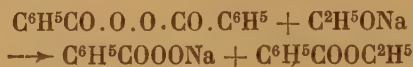
Quoi qu'il en soit de ces hypothèses, les sémicarbazones ont été toutes obtenues avec un rendement satisfaisant ; on pouvait, par conséquent, nourrir l'espoir d'isoler les composés carbonylés générateurs et en déterminer la constitution. Il ne pouvait être question d'hydrolyser ces sémicarbazones par les acides minéraux dilués susceptibles d'entraîner la destruction du noyau furanique. Nous avons recouru à l'emploi d'une solution concentrée d'acide oxalique, mais cela sans succès.

Nous avons donc, momentanément, renoncé à rechercher une méthode d'hydrolyse appropriée malgré l'intérêt indéniable que présenterait une réponse à la question, de savoir si les oxydes d'éthylènes obtenus, se transforment de façon simple suivant le schéma indiqué plus haut, ou de façon plus compliquée entraînant une transposition moléculaire.

Le problème reste à résoudre en ce qui concerne ce dernier point.

Préparation de l'hydroperoxyde de benzoyle

Prisleshaiew préparait l'hydroperoxyde de benzoyle en faisant réagir l'éthylate de sodium, au sein de l'éther anhydre, sur le peroxyde de benzoyle.



Il y a ainsi formation du sel de sodium de l'hydroperoxyde et de phényoate d'éthyle.

On libère ensuite le hydroperoxyde au moyen d'acide sulfurique dilué, ce procédé a l'inconvénient de mettre l'hydroperoxyde en contact avec l'eau, ce qui a l'inconvénient de le décomposer en partie avec retour à l'acide benzoïque.

La technique de cette préparation a été étudiée de plus près par Hilbert et Burt (1) et par Mlle Lévy et M. Lagrave (2). Ces derniers proposent pour la préparation de l'hydroperoxyde de benzoyle une méthode qui est à la fois d'une manipulation facile et qui donne de bons rendements.

Nous avons employé cette méthode d'après les indications trouvées dans la littérature chimique, et complétées selon les renseignements des auteurs mêmes.

1. *Am. chem. soc.*, 1925, t. 47, p. 2240.

2. *Bull.*, 1925, t. 180, p. 1033.

Avant de mettre en route la préparation de l'hydroperoxyde de benzoyle il faut s'assurer que les réactifs mis en œuvre sont purs. Sans cette précaution, les rendements en oxygène actif sont considérablement diminués. On a employé le peroxyde de benzoyle qu'on trouve dans le commerce, mais qui a été préalablement purifié par cristallisation dans le chloroforme. A cet effet, 200 gr. de peroxyde du commerce, furent dissous dans 200 cmc. de chloroforme sec, et chauffés au bain-marie, réfrigérant à reflux, jusqu'à dissolution complète.

La liqueur est ensuite filtrée à chaud et à l'abri de toute flamme. Après cristallisation, on essore rapidement, et on lave le peroxyde de benzoyle sur l'entonnoir même, avec un peu d'alcool. Il est ensuite finement pulvérisé. Au moment de l'emploi, il est absolument nécessaire que tous les réactifs soient préparés d'avance, et l'opération elle-même doit être effectuée dans le minimum de temps, trois quarts d'heure environ.

Voici les réactifs qu'on doit avoir sous la main au début de cette opération :

1. 20 gr. de peroxyde de benzoyle pur.
2. 300 cmc. de toluène sec.
3. Une solution d'éthylate de sodium à 10 % (4 gr. de sodium dans 85 cmc. d'alcool absolu).
4. 400 cmc. d'eau distillée.
5. 300 cmc. d'éther.
6. Une solution d'acide sulfurique (9 gr. d'acide sulfurique à 66° Bé. dans 90 cmc. d'eau).

7. 300 cmc. de chloroforme sec.

8. La glace et le sel nécessaires.

Tous ces réactifs ont été refroidis à l'aide de l'eau glacée avant l'emploi.

La marche de l'opération est la suivante :

Dans un ballon, en verre mince, contenant 300 cmc. de toluène sec, on dissout 20 gr. de peroxyde de benzoyle et on refroidit à -5° .

A cette température un peu de peroxyde précipite. Mais il n'y a pas lieu de s'en inquiéter.

A l'aide d'une ampoule à brome on ajoute pendant 5 minutes la solution d'éthylate de sodium, bien refroidie ; et on agite vivement. L'hydroperoxyde de benzoyle sodé est dissous par addition de 250 à 300 cmc. d'eau glacée. On s'assure qu'il ne reste plus de trace d'hydroperoxyde sodé, quand un léger excès d'eau glacée n'apporte aucune clarification nouvelle.

Durant cette opération le ballon est continuellement agité. On décante alors le toluène qui surnage. La solution aqueuse est à deux reprises épuisée avec 125 cmc. d'éther, chaque fois, qui entraîne le benzoate d'éthyle.

Après décantation de l'éther, la partie la plus dense est replacée dans le ballon initial et refroidie énergiquement. Quand la température est descendue à -6° on ajoute une solution d'acide sulfurique préalablement refroidie. Cette opération dure 5 minutes.

On épuise ensuite deux fois avec environ 150 cmc.

de chloroforme refroidi, qui dissout l'hydroperoxyde de benzoyle formé.

Le volume de la solution chloroformique est mesuré, puis on la verse dans un flacon soigneusement séché et contenant du sulfate de soude sec. On filtre alors et la solution chloroformique est titrée par déplacement d'iode à l'aide d'une solution d'hypo-sulfite normale.

Mlle Lévy donne les résultats suivants :

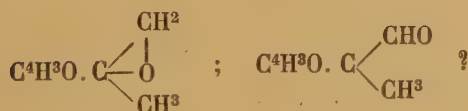
Poids du peroxyde	Volume de la solution	Oxygène actif
20 gr.	204 cc.	1,07 gr.
20 gr.	227 cc.	1,15 gr.
20 gr.	295 cc.	1,17 gr.

Nous avons trouvé :

20 gr.	230 cc.	1,11 gr.
20 gr.	230 cc.	1,17 gr.

La solution chloroformique doit être préparée en vue d'un emploi immédiat.

Oxyde du méthyl-1-furyl-1-éthylène.



La réaction entre le méthylfuryléthylène et la solution chloroformique de l'hydroperoxyde de benzoyle fournit un produit liquide légèrement coloré en jaune qui distille de 65° à 76° sous 17 mm. De la

réaction de 300 cmc de solution chloroformique, mettant en liberté 1,10 gr. d'oxygène actif et 6,5 gr. d'hydrocarbure éthylénique, il résulte 6,5 gr. de semicarbazones. L'oxydation s'effectue donc avec 65 % de rendement.

Le passage de l'oxyde en aldéhyde commence au cours de la distillation et se poursuit quelques heures après la distillation. Le produit distillé donne immédiatement une réaction aldéhydique positive avec le réactif de Schiff. Quand on le traite par une solution acétique de semicarbazide dans l'eau, la précipitation de semicarbazone s'échelonne dans le temps, ce qui semble correspondre à la formation progressive de nouvelles quantités d'aldéhyde.

La semicarbazone cristallisée de l'alcool à 95° fond à 140°.

Dosage d'azote. — Substance 0.0928 gr., V. 13,2 cmc. P. 758 mm., T. 14° soit trouvé N% 23,9 ; calculé pour $C^8H^{11}O^2N^3$, N% 23.20.

Oxyde du méthyl-2 éthyl-1-furyléthylène.



Après avoir conduit l'oxydation à la manière décrite plus haut, on isole par distillation dans le vide un produit légèrement teinté en jaune bouillant sans point fixe entre 82° et 90° sous 16 mm. ou 85°.

92° sous 20 mm. L'oxydation a lieu avec des rendements satisfaisants,

Le produit de la réaction de 300 cmc. de solution chloroformique d'hydroperoxyde de benzoyle capable de donner 1,17 gr. d'oxygène actif, sur 9,7 gr. d'hydrocarbure éthylénique fournit finalement 9 gr. de semicarbazone, ce qui correspond à un rendement de 62 %.

La semicarbazone cristallisée de l'alcool à 95° fond à 149°.

Dosage d'azote. — Substance 0,0854, V. 14,7 cm. P. 760 mm, T. 14° soit trouvé N% 20.15. Le calcul demande pour $C^{10}H^{15}O^2N^3$, N% 20.09.

Oxyde du éthyl-2-propyl-1-furyléthylène.



A partir de 300 cmc. de solution chloroformique de hydroperoxyde de benzyoyle capable de donner 1,15 gr. d'oxygène actif, réagissant sur 10 gr. de carbure éthylénique et suivant les indications de la méthode générale, on obtient, sous pression réduite, un liquide légèrement coloré en jaune. Ce produit distille entre 100°-111° sous 15 mm. ou 105°-115° sous 20 mm.

Les quantités indiquées plus haut fournissent

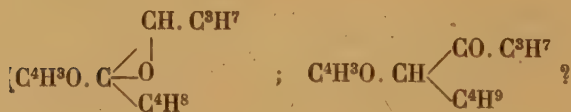
finalement 9 gr. de semicarbazone. L'oxydation s'effectue donc avec un rendement de 65 %.

Le passage de l'oxyde en cétone commence au cours de la distillation et se poursuit quelques heures après la distillation. Aussi la précipitation de semicarbazone s'échelonne dans le temps, ce qui semble correspondre à la formation progressive de nouvelles quantités de cétone.

La semicarbazone cristallisée de l'alcool à 95° fond à 157°.

Dosage d'azote. — Substance 0.1313 gr., V. 20,3 cmc. P. 756,8 mm. T. 15° soit trouvé N % 17,93 ; calculé pour $C^{12}H^{19}O^2N^3$, N % 17,72.

Oxyde du propyl 2-butyl 1-furyléthylène.



L'oxydation conduite à la manière indiquée plus haut fournit par distillation dans le vide un produit liquide légèrement teinté en jaune, bouillant sans point fixe entre 126°-135° sous 15 mm. ou 130°-140° sous 20 mm. Le produit de la réaction de 300 cmc. de solution chloroformique d'hydroperoxyde de benzoyle capable de donner 1 gr. 15 d'oxygène actif, et réagissant sur 13 gr. 1 de carbone éthylnique fournit finalement 11 gr. de semicarbazone. L'oxydation a eu lieu avec un rendement de 62 %.

La semicarbazone cristallisée de l'alcool à 95° fond à 163°.

Dosage d'azote. — Substance 0,1266, V 16,4 cmc., P. 762 mm., T. 14° soit trouvé N % 15,20 ; calculé pour $C^{14}H^{23}O^2N^3$, N % 15,09.

CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail, peut être résumé de la façon suivante :

1^o La préparation de l'acide pyromucique par l'oxydation directe du furfurol reste le procédé de choix.

L'oxyde d'argent est sans contredit le réactif oxydant que l'on doit mettre en œuvre de préférence, s'il ne s'agit que de préparer une petite quantité d'acide.

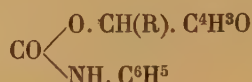
Mais le prix élevé du réactif, la nécessité de sa régénération conduisent à donner, sur lui, la préférence au permanganate de potassium déjà préconisé auparavant.

En apportant aux modes opératoires qui recourent à l'emploi de cet oxydant quelques modifications, nous avons élevé sensiblement le pourcentage du rendement.

2^o Comme il avait déjà été indiqué par différents savants, les dérivés organomagnésiens réagissent de façon tout à fait normale sur le furfurol avec production d'alcools secondaires de formule générale : $C^4H^3O. CHOH. R$. Ces composés se comportent vis-

à-vis de l'isocyanate de phényle, comme un alcool secondaire quelconque.

Il y a alors production des phényluréthanes.



Cette réaction a été appliquée aux alcools secondaires pour lesquels $\text{R} = \text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^3\text{H}^7, \text{C}^4\text{H}^9$;

3° Les alcoylfurylcarbinols se montrent relativement stables quand on essaye de les transformer en carbures éthyléniques par voie de déshydratation catalytique. Les produits de déshydratation retiennent une quantité notable de l'alcool primitif ;

4° Contrairement aux conclusions de Hale, Nally et Pater, l'éther pyromucique, mis à réagir avec les dérivés magnésiens des halogénures acycliques, donne lieu à la production des alcools tertiaires de formule :



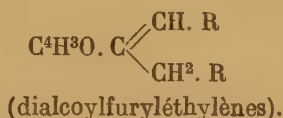
On a préparé ceux pour lesquels $\text{R} = \text{CH}^3, \text{C}^2\text{H}^5, \text{C}^3\text{H}^7, \text{C}^4\text{H}^9$;

Ce sont des liquides distillables sans décomposition sous pression réduite, mais qui s'altèrent quand on les fait bouillir sous la pression ordinaire. Ils sont stables et semblent peu modifiés après conservation de quelques mois ;

5° Les alcools tertiaires précédemment mention-

nés, en raison même du degré de leur fonction, sont plus faciles à déshydrater que les alcools secondaires qui résultent de l'action des organomagnésiens sur le furfurol.

Leurs vapeurs, passant sur la thorine chauffée, donnent lieu à la production d'eau et de carbure éthylénique de formule :



Ces carbures fixent le brome, mais les produits d'addition obtenus sont instables et se décomposent avec perte d'acide bromhydrique, dès la température ordinaire.

6° Les dialcoylfuryléthylènes, quand on les soumet à l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure, ne permettent pas d'isoler l'iodhydrine résultant de l'addition de l'acide hypoiodeux, à la double liaison ; on n'a isolé de la réaction que des produits d'altération profonde.

Il en est de même quand on les traite par le tétra-acétate de plomb.

Par contre, l'hydroperoxyde de benzoyle les oxyde régulièrement avec formation d'un oxyde d'éthylène en conformité avec l'équation probable :



Mais ces oxydes n'ont pas pu être isolés sous forme de composés bien définis.

Ils semblent en effet, se transformer sous l'influence de la distillation en aldéhyde ou cétones, isomériques, dont la constitution exacte n'a pas pu être établie.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Classification périodique des éléments.

Vu et approuvé :

Paris, le 12 mars 1929

Le Doyen de la Faculté des Sciences

CH. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Pour le Recteur

L'Inspecteur d'Académie,

P. MAURELLET.

